

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C09D 5/44, 5/02, C08K 5/09 C08G 59/40		A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/24578 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. Dezember 1993 (09.12.93)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT93/00091 (22) Internationales Anmeldedatum: 27. Mai 1993 (27.05.93) (30) Prioritätsdaten: A 1122/92 29. Mai 1992 (29.05.92) AT A 2571/92 24. Dezember 1992 (24.12.92) AT (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): VIANO- VA KUNSTHARZ AKTIENGESELLSCHAFT [AT/ AT]; Bundesstraße 175, A-8402 Werndorf (AT). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHIPFER, Rudolf [AT/ AT]; Ernst Haeckelstraße 53, A-8010 Graz (AT). SCHMÖLZER, Gerhard [AT/AT]; Eisteichgasse 37, A- 8010 Graz (AT). URBANO, Edmund [AT/AT]; Tann- hofweg 12, A-8044 Graz (AT).		(74) Anwalt: PFEIFER, Otto; Fleischmannsgasse 9, A-1040 Wien (AT). (81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CZ, HU, JP, KR, NO, NZ, PL, RO, RU, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver- öffentlichen nach Erhalt des Berichts.	
(54) Title: CATALYZED CATIONIC LACQUER BINDER, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME AND ITS USE (54) Bezeichnung: KATALYSIERTE KATIONISCHE LACKBINDEMittel, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG (57) Abstract <p>Catalyzed, cationic lacquer binders which can be diluted in water after being protonized and which contain bismuth salts of aliphatic hydroxycarboxylic acids are disclosed. The bismuth salts of lactic acid and of dimethylolpropionic acid are particularly appropriate. The compositions are used in cathodically precipitable dip laquers.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft katalysierte, nach Protonisierung wasserverdünnbare, kationische Lackbindemittel, die Wismutsalze von aliphatischen Hydroxycarbonsäuren enthalten. Besonders geeignet sind die Wismutsalze der Milchsäure und der Dimethylolpropionsäure. Anwendung finden diese Zusammensetzungen insbesondere in kathodisch abscheidbaren Tauchlacken.</p> <p><i>Salicylate sind aber aromatisch</i></p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	CN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT	Portugal
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SK	Slowakische Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Sowjet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	TC	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam
FI	Finnland				

- 1 -

Katalysierte kationische Lackbindemittel, Verfahren
zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

Die Erfindung betrifft katalysierte, nach Protonisierung wasserverdünnbare, kationische Lackbindemittel, die Wismutsalze von aliphatischen Hydroxycarbonsäuren enthalten, ein Verfahren zur Herstellung dieser Bindemittel und ihre Verwendung.

Kationische Lackbindemittel, die insbesondere zur Formulierung von kathodisch abscheidbaren Elektrotäuchlacken eingesetzt werden, vernetzen bei erhöhter Temperatur zu einem wesentlichen Teil durch Umesterung, Umamidierung, Umurethanisierung oder durch die Reaktion endständiger Doppelbindungen.

Es ist bekannt, daß derartige Vernetzungsreaktionen durch Metallverbindungen katalysiert werden. Eine solche Katalyse für die Härtung von kathodisch abgeschiedenen Lackfilmen ist praktisch in allen Fällen notwendig, um das von den Anwendern in der Industrie geforderte Eigenschaftsbild zu erreichen.

Die wichtigsten derzeit in der Praxis gebräuchlichen Katalysatoren sind Blei- und Zinnverbindungen. Der Einsatz von toxischen bzw. ökologisch bedenklichen Blei- oder Zinnverbindungen wird jedoch zunehmend erschwert und ein Verbot der Verwendung solcher Substanzen ist abzusehen.

Es besteht daher ein besonderer Bedarf an physiologisch und ökologisch unbedenklicheren Katalysatoren, die in kathodisch abscheidbaren Elektrotäuchlacken eingesetzt werden können.

- 2 -

Es ist seit langem bekannt, daß Wismutverbindungen die Bildung von Urethanstrukturen aus Isocyanat- und Hydroxylgruppen katalysieren (J.H. SAUNDERS and K.C. FRISCH, Polyurethanes, Chemistry and Technology aus High Polymers, Vol. XVI, Part I, Interscience Publishers, a division of John Wiley and Sons, New York, Fourth Printing, Juli 1967, Seite 167).

In Aufzählungen von geeigneten Metallen für eine Verwendung in Elektrotauchlacken wird Wismut ebenfalls angeführt, beispielsweise in der EP-A2-138193 und in der EP-A1-0264834.

In der EP-A2-138193 wird die Verwendung der Salze, speziell der Acetate, von vorzugsweise zweiwertigen Metallen zur Verbesserung der Löslichkeit von Polymeren beschrieben.

Gemäß EP-A1-0264834 wird versucht, eine gleichmäßige Verteilung von Metallsalzen oder Organometallverbindungen in polymeren Mikropartikeln entweder durch einen "Imprägnier"vorgang, durch eine Polymerisation in Gegenwart der genannten Metallverbindungen oder durch eine Copolymerisation von ethylenisch ungesättigten Metallverbindungen zu erreichen.

Prinzipiell ist die Auswahl der in Elektrotauchlacken verwendbaren Wismutverbindungen sehr eingeschränkt. Die leichter verfügbaren Salze längerkettiger Säuren, wie Bi-octoat oder Bi-neodekanoat, verursachen beim Einsatz in kationischen Bindemitteln durch ölartige Ausscheidungen Störungen im Lackfilm. Anorganische Wismutverbindungen sind durch Einmischen in das Bindemittel bzw. in eine Pigmentpaste nur schlecht verteilbar und in dieser Form katalytisch wenig wirksam.

- 3 -

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß Kombinationen von kathodisch abscheidbaren Lackbindemitteln mit bestimmten Wismutsalzen in Form entsprechend formulierter Lacke ausgezeichnete Applikations- und Filmeigenschaften aufweisen und man somit auf die Verwendung von Blei- und Zinnverbindungen verzichten kann.

Die Erfindung betrifft demgemäß katalysierte, nach Protonisierung wasserverdünnbare, kationische Lackbindemittel, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß sie durch Umesterung und/oder Umamidierung und/oder Umurethanisierung und/oder durch Reaktion endständiger Doppelbindungen vernetzbare kationische Lackbindemittel und Wismutsalze von aliphatischen Hydroxycarbonsäuren enthalten.

Die Erfindung betrifft weiters ein Verfahren zur Herstellung der katalysierten Lackbindemittel und ihre Verwendung zur Formulierung von kathodisch abscheidbaren Elektrottauchlacken.

Die Erfindung betrifft schließlich kathodisch abscheidbare Elektrottauchlacke, welche die katalysierten Lackbindemittel in Form von Pigmentpasten sowie weitere Lackbindemittel enthalten, wobei diese in ihrem chemischen Aufbau gleichartig oder verschieden von den erfindungsgemäß hergestellten Lackbindemitteln sind und gegebenenfalls als Dispersionen vorliegen.

Als besonders geeignete Wismutsalze haben sich das Wismutlactat und das Wismutsalz der Dimethylolpropionsäure (2,2-Bis-(hydroxymethyl)-propionsäure) erwiesen. Diese Verbindungen sind mit den üblichen kationischen Bindemitteln ausgezeichnet verträglich.

- 4 -

wobei der Gehalt an Wismut, bezogen auf den Feststoffgehalt des Lackbindemittels, 0,1 bis 5,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 3,0 Gew.-%, beträgt.

Die Herstellung der katalysierten Lackbindemittel erfolgt in der Weise, daß man vor der Zugabe wesentlicher Mengen von Wasser als Verdünnungsmittel das Wismutsalz der protonisierten Bindemittellösung bei 60 bis 80°C portionsweise zugibt und anschließend den Ansatz unter Rühren bei 60 bis 100°C, vorzugsweise bei 60 bis 70°C, mehrere Stunden, vorzugsweise 4 bis 8 Stunden, homogenisiert.

Bei Verwendung von Milchsäure oder Dimethylolpropionsäure als Neutralisationsmittel für das kationische Lackbindemittel kann statt der Wismutsalze ganz oder teilweise die entsprechende Menge an Wismutoxid oder Wismuthydroxid eingesetzt werden, wodurch das erfindungsgemäß verwendete Wismutsalz in situ gebildet wird.

Lackbindemittel, welche mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens katalysiert werden können, sind in großer Anzahl aus der Literatur bekannt. Ein näheres Eingehen auf den Aufbau und die Chemie dieser Produkte ist daher nicht notwendig. Dies gilt auch für die Formulierung bzw. Verarbeitung der entsprechenden Pigmentpasten und Lacke.

In einer besonderen Ausführungsform wird das Wismutsalz in einem als Pastenharz verwendbaren Lackbindemittel am Dissolver bei 30 bis 60°C während 15 bis 60 Minuten und anschließend auf einer Perlmühle, gegebenenfalls in Gegenwart von Pigmenten, während 0,5 bis 1,5 Stunden homogenisiert.

- 5 -

Als Pastenharz verwendbare, durch Umesterung und/oder Umamidierung und/oder Umurethanisierung und/oder durch Reaktion endständiger Doppelbindungen vernetzbare kationische Lackbindemittel werden vielfach beschrieben, beispielsweise in DE 2634211 C2, DE-OS-2634229, EP 107088 A1, EP 107089 A1, EP 107098 A1, EP 251772 A2, EP 336599 A2 und AT-PS 380 264.

Der Gehalt an Wismut, bezogen auf den Feststoffgehalt des als Pastenharz verwendbaren Lackbindemittels, beträgt 0,5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 20 Gew.-%.

Die katalysierten als Pastenharze verwendbaren Lackbindemittel werden nach bekannten Verfahren in die entsprechenden Pigmentpasten übergeführt, welche zur Formulierung von kathodisch abscheidbaren Elektrotauchlacken mit weiteren Lackbindemitteln kombiniert werden, wobei diese in ihrem chemischen Aufbau gleichartig oder verschieden von den Pastenharzen sind und gegebenenfalls als Dispersionen vorliegen.

Die Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie in ihrem Umfang einzuschränken. Alle Angaben in Teilen oder Prozentsen beziehen sich auf Gewichtseinheiten.

- 6 -

Folgende Abkürzungen werden in den Beispielen verwendet:

EGL	Ethylenglykolmonoethylether
DEAPA	Diethylaminopropylamin
CE	Glycidylester einer C ₉ -C ₁₁ -tert.-Monocarbon- säure
BUGL	Ethylenglykolmonobutylether
MP	Methoxypropanol
TDI	Toluylendiisocyanat (handelsübliches Iso- merengemisch)
DEME	Diethylenglykoldimethylether
PF 91	Paraformaldehyd 91%ig

Herstellung der Bindemittel-Komponenten:

Basisharz B1:

190 g eines Bisphenol-A-Epoxidharzes (Epoxidäquivalent 190) und 1425 g eines Bisphenol-A-Epoxidharzes (Epoxidäquivalent 475) werden bei 100 °C in 597 g EGL gelöst. Die Lösung wird auf 60 °C gekühlt und mit 126 g Diethanolamin versetzt. Man steigert die Temperatur während 2 Stunden langsam auf 80°C. Anschließend werden 169 g DEAPA zugegeben. Die Temperatur wird in 2 Stunden auf 120°C gesteigert. Bei dieser Temperatur werden 478 g CE zugegeben, der Ansatz wird 5 Stunden bei 130°C gerührt und schließlich mit EGL auf einen Feststoffgehalt von 65 Gew.-% verdünnt. Das Harz hat eine Aminzahl von 91 mg KOH/g und eine Hydroxylzahl von 265 mg KOH/g, jeweils auf den Feststoff bezogen.

- 7 -

Basisharz B2:

2 g Azobisisobutyronitril werden in 40 g Isopropanol unter Erwärmen gelöst. Zur klaren Lösung wird bei Rückflußtemperatur (ca. 84°C) ein Monomeregemisch, bestehend aus 20 g Glycidylmethacrylat, 20 g Hydroxyethylmethacrylat, 20 g Methylmethacrylat und 40 g 2-Ethylhexylacrylat, in dem 2 g Azobisisobutyronitril klar gelöst sind, während 2 Stunden gleichmäßig zugegeben. Die Reaktionsmasse wird weitere 3 Stunden bei Rückflußtemperatur gerührt. Anschließend wird eine homogene Lösung von 16 g Diisopropanolamin in 20 g BUGL der Reaktionsmasse bei 85°C rasch zugegeben, der Ansatz noch 2 Stunden bei 90°C gerührt und schließlich das Produkt bei 90°C mit 13 g EGL und bei 40°C mit Aceton verdünnt.

Das Harz hat einen Feststoffgehalt von 57 Gew.-%, eine Aminzahl von 58 mg KOH/g und eine Hydroxylzahl von 250 mg KOH/g, jeweils auf den Feststoff bezogen.

Basisharz B3:

570 g (3 Val) eines Epoxidharzes auf Basis von Bisphenol A (Epoxidäquivalent 190) und 317 g MP werden auf 60°C erwärmt, innerhalb von 2 Stunden mit einer Mischung aus 116 g (0,9 Val) Ethylhexylamin und 163 g (0,15 NH-Val) eines polymeren Amins (siehe unten) versetzt und bis zu einem MEQ-Wert von 2,06 reagiert. Anschließend werden 1330 g (2,1 Val) einer 75 %igen Lösung eines Bisphenol A-Epoxidharzes (Epoxidäquivalent 475) in MP zugegeben. In der Folge wird bei 60°C innerhalb einer Stunde eine Lösung von 189 g (1,8 Val) Diethanolamin in 176 g MP zugegeben und die Reaktion bis zu einem MEQ-Wert von 1,57 geführt. Nach weiterer Zugabe einer Lösung von 78 g (1,2 Val) DEAPA in 54 g MP innerhalb einer Stunde wird bei 60°C bis

- 8 -

zu einem MEQ-Wert von 1,46 reagiert. Die Temperatur wird auf 90°C und anschließend innerhalb einer weiteren Stunde auf 120°C gesteigert. Bei Erreichen einer Viskosität (GARDNER-HOLD; 6 g Harz + 4 g MP) von I-J wird mit MP auf einen Feststoffgehalt von 65 Gew.-% verdünnt. Das Produkt hat eine Aminzahl von 117 mg KOH/g und eine Hydroxylzahl von 323 mg KOH/g, jeweils auf den Feststoff bezogen.

Das polymere Amin wird durch Umsetzung von 1 Mol Diethylentriamin mit 3,1 Mol 2-Ethylhexylglycidylether und 0,5 Mol eines Bisphenol A-Epoxidharzes (Epoxid-äquivalent 190) in 80%iger MP-Lösung hergestellt. Das Produkt weist eine Viskosität (DIN 53211/20°C; 100 g Harz + 30 g MP) von 60 bis 80 Sekunden auf.

Vernetzungskomponente VK 1:

In einem Reaktionsgefäß, welches mit einer für das Azeotropverfahren geeigneten Einrichtung und mit einer Glockenbodenkolonne zur Abtrennung der bei der partiellen Umesterung gebildeten Alkoholkomponente ausgestattet ist, werden zu einer Mischung aus 160 g (1 Mol) Malonsäurediethylester, 0,34 g (0,004 Mol) Piperidin und 0,22 g (0,004 Mol) Ameisensäure 85 %ig bei 80°C 29,7 g (0,9 Mol) Paraformaldehyd 91 %ig portionsweise so zugegeben, daß bei Einsetzen der exothermen Reaktion eine Temperatur von 95°C nicht überschritten wird. Das Reaktionsgemisch wird bei 95°C gerührt, bis der Paraformaldehyd vollständig gelöst ist. Die Temperatur wird unter einsetzender Wasserabspaltung innerhalb von 2 Stunden auf 110°C erhöht. Nach Erreichen von 110°C werden mit Spezialbenzin (Siedebereich 80 - 120°C) als Schlepptmittel insgesamt 9 g Wasser abdestilliert. Unter Anlegen von

- 9 -

Vakuum wird anschließend das eingesetzte Schleppmittel entfernt.

Nach Zugabe von 22,8 g (0,3 Mol) Propylenglykol-1,2 wird der Ansatz bis zum Destillationsbeginn (140 - 150°C) erhitzt. Bei steigender Temperatur werden 27 Tle (0,6 Mol) Ethanol abdestilliert. Das erhaltene Produkt weist einen Feststoffgehalt (120°C, 30 Minuten) von ca. 92 Gew.-%, eine OH-Zahl unter 5 mg KOH/g, eine Grenzviskositätszahl von ca. 5,2 ml/g (20°C, Dimethylformamid) und einen Brechungsindex $n_{20/D}$ von 1,4670 auf.

Vernetzungskomponente VK 2:

Umsetzungsprodukt von 134 g (1 Mol) Trimethylolpropan mit 851 g (2,8 Mol) eines mit 2-Ethylhexanol halbblockierten TDI in 70 %iger DGDME-Lösung.

Vernetzungskomponente VK 3:

134 g (1 Mol) Trimethylolpropan werden mit 160 g (1 Mol) Malonsäurediethylester versetzt und bis zum Destillationsbeginn (ca. 140 - 150°C) erhitzt. Bei steigender Temperatur (bis 180°C) werden 46 g (1 Mol) Ethanol abdestilliert. Nach beendeter Reaktion wird mit 128 g DGDME verdünnt und auf 60°C gekühlt. Anschließend werden 264 g (1 Mol bzw. 1 NCO-Äquivalent) eines Reaktionsproduktes aus 1 Mol TDI und 1 Mol EGL innerhalb von 4 Stunden zugegeben und bei 60°C auf einen NCO-Gehalt unter 0,02 Milliäquivalente pro g Probe reagiert.

Das erhaltene Produkt hat einen Feststoffgehalt von 80 ± 2 Gew.-% (30 Minuten, 120°C), eine Viskosität

- 10 -

nach GARDNER - HOLD (10 g Produkt + 2 g DGDME) von K und einen Brechungsindex $n_{20/d}$ von 1,4960.

Pastenharz P1:

(entsprechend Beispiel 2 der AT-PS 380 264)

In einem mit Rührer, Thermometer, Zugabetrichter, Wasserabscheider und Rückflußkühler ausgestatteten Reaktionsgefäß werden 320 Tle eines Epoxidharzes auf Basis von Polypropylenglykol (Äquivalentgewicht ca. 320) bei 75 bis 80°C mit 134 Tlen Talgfettamin und 52 Tlen DEAPA bis zu einem Epoxidwert von 0 umgesetzt. Nach Zugabe von 30 Tlen PF 91 werden mit Spezialbenzin (Siedebereich 80 bis 120°C) 19 Tle Reaktionswasser azeotrop entfernt. Das Schleppmittel wird anschließend im Vakuum abdestilliert.

Pastenharz P2:

(entsprechend Beispiel 1 der EP 0107098 B1)

302 Tle eines Umsetzungsprodukts von 286 Tlen einer dimerisierten Fettsäure mit 127 Tlen Dimethylaminopropylamin (ca. 2. Stunden bei 135 bis 140°C, Entfernung des überschüssigen Amins im Vakuum) und 209 Tle 2-Butoxyethanol werden in einem geeigneten Reaktionsgefäß auf 50°C erwärmt. Nach Zugabe von 90 Tlen 88%iger Milchsäure wird die Temperatur ca. 15 Minuten bei 55 bis 65°C gehalten. Dieser Vorgang wird nach Zugabe von 72 Tlen deionisierten Wassers wiederholt. Zuletzt werden 128 Tle Butylglycidylether zugegeben. Der Ansatz wird noch 2 Stunden bei 75 bis 85°C gehalten. Das Reaktionsprodukt weist einen Feststoffgehalt von ca. 62 Gew.-% auf.

- 11 -

Herstellung der Wismutverbindungen

- a) Wismutformiat: 466 Tle (1 Mol) Wismutoxid +
379 Tle (7 Mol) Ameisensäure
85 % in Wasser + 1126 Tle Wasser
- b) Wismutacetat: 466 Tle (1 Mol) Wismutoxid + 420
Tle (7 Mol) Essigsäure + 1332
Tle Wasser
- c) Wismutlactat: 466 Tle (1 Mol) Wismutoxid +
901 Tle (7 Mol) Milchsäure 70 %
in Wasser
- d) Wismutdimethyl-
lpropionat: 466 Tle (1 Mol Wismutoxid +
938 Tle (7 Mol) Dimethylol-
propionsäure + 2154 Tle Wasser
- e) Wismutsalicylat: 466 Tle (1 Mol) Wismutoxid +
966 Tle (7 Mol) Salicylsäure
+ 2135 Tle Wasser

Deionisiertes Wasser und Säure werden vorgelegt und auf 70°C erwärmt. Unter Rühren wird handelsübliches Wismutoxid (Bi_2O_3) portionsweise zugegeben. Nach weiteren 6 Stunden Rühren bei 70°C wird der Ansatz auf ca. 20°C gekühlt.

- 12 -

Beispiele 1 bis 13Herstellung und Prüfung der katalysierten Lacksysteme

Die Beispiele 1 bis 9 und 11 bis 13 (Tabelle 1) enthalten Kombinationen von Bindemitteln mit verschiedenen Wismutsalzen. Im Beispiel 10 wird als Vergleich ein dem Stand der Technik entsprechender Bleikatalysator (Blei-octoat) eingesetzt.

Die Bindemittelkomponenten werden bei 60°C in einem Verhältnis von 70 Tlen Basisharz und 30 Tlen Vernetzungskomponente (bezogen auf Festsubstanzen) gemischt. Anschließend wird die Säure zugegeben, wobei die erforderliche Menge an Neutralisationsmittel zur Erreichung einwandfreier Wasserlöslichkeit in Vorversuchen ermittelt wurde. Es wird auf 70°C erhitzt und innerhalb von 2 Stunden die Wismutverbindung unter Rühren portionsweise zugegeben. Anschließend wird noch 6 Stunden bei 60 - 70°C gerührt und zuletzt mit Methoxypropanol auf einen Feststoffgehalt von 65 Gew.-% verdünnt.

In den Beispielen 1 bzw. 6 werden der mit Milchsäure neutralisierten Bindemittelkombination handelsübliches Wismutoxid bzw. Wismuthydroxyd statt des Wismutlactats zugesetzt.

Zur Überprüfung der geforderten homogenen und stabilen Verteilung werden die Produkte mit Methoxypropanol auf einen Feststoffgehalt von 50 Gew.-% weiterverdünnt. Nach 24 Stunden wird die Sedimentbildung beurteilt.

- 13 -

Mit den Produkten gemäß den Beispielen 1 bis 13 werden entsprechend der Formulierung 100 Tle Bindemittel (Festsubstanz), 39,5 Tle Titanoxid, 0,5 Tle Farbruß, pigmentierte Lacke mit einem Festkörpergehalt von 18 Gew.-% in üblicher Weise hergestellt. Aus diesen Lacken werden Filme mit einer Trockenfilmstärke von $20 \pm 2 \mu\text{m}$ auf zinkphosphatierte Stahlbleche kathodisch abgeschieden und 20 Minuten bei Temperaturen von 160, 170 und 180°C eingebrannt.

Zur Prüfung der eingebrannten Filme auf ihre Acetonfestigkeit wird ein mit Aceton getränkter Wattebausch auf den Lackfilm gelegt und die Zeit bestimmt, nach welcher der Film durch Kratzen mit dem Fingernagel verletzt werden kann.

Die Prüfung auf Schlagfestigkeit der Filme erfolgt nach ERICHSEN (ASTM-D 2794).

Die Korrosionsfestigkeit der Filme wird als Salzsprühtest nach ASTM B-117-64 bestimmt. Angegeben wird die Zeit bis zu einer Unterwanderung am Schnitt von insgesamt 3 mm.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Beisp. Nr.	Basisharz	Härter	Säure	Metallver- bindungen	Metallgehalt in Gew.-% ¹⁾	Verträglichkeit nach 24 Stdn.
1	B 3	VK 3	Milchsäure	Bi-Oxid	1,5	in Ordnung
2	B 3	VK 2	Milchsäure	Bi-Lactat	1,5	in Ordnung
3	B 1	VK 2	Essigsäure	Bi-Acetat	1,5	Sediment
4	B 3	VK 3	Essigsäure	Bi-Formiat	1,5	Sediment
5	B 3	VK 3	Milchsäure	Bi-Dimethyl- lölpropionat	1,5	in Ordnung
6	B 2	VK 2	Milchsäure	Bi-Hydroxid	1,5	in Ordnung
7	B 3	VK 3	Milchsäure	Bi-Salizylat	1,5	Sediment
8	B 1	VK 1	Milchsäure	Bi-Dimethyl- lölpropionat	1,5	in Ordnung
9	B 1	VK 2	Milchsäure	Bi-Lactat	1,5	in Ordnung
10	B 1	VK 1	Ameisensäure	Pb-Octoat	1,5	in Ordnung
11	B 3	VK 2	Milchsäure	Bi-Lactat	0,15	in Ordnung
12	B 1	VK 2	Milchsäure	Bi-Lactat	3,0	in Ordnung
13	B 1	VK 1	Milchsäure	Bi-Dimethyl- lölpropionat	5,0	in Ordnung

¹⁾ bezogen auf den Feststoffgehalt des gesamten Lackbindemittels

Tabelle 2

Beisp. Nr	Acetontest (Sekunden)			Schlag (inch-pound)			Salzsprühtest (Stunden)		
	160°C	170°C	180°C	160°C	170°C	180°C	160°C	170°C	180°C
1	20	80	150	5	40	>80	500	1000	>1000
2	60	>180	>180	10	>80	>80	800	>1000	>1000
3	1	1	10	<5	<5	10	<300	<300	<300
4	5	5	10	<5	5	20	<300	<300	<300
5	50	>180	>180	10	>80	>80	800	>1000	>1000
6	10	60	160	5	30	>80	800	1000	>1000
7	1	1	10	<5	>5	5	<300	<300	<300
8	20	60	>180	>80	>80	>80	500	>1000	>1000
9	120	>180	>180	>80	>80	>80	800	>1000	>1000
10	50	120	>180	5	60	>80	500	1000	>1000
11	5	5	60	>5	>5	>80	>300	500	1000
12	>180	>180	>180	>80	>80	>80	>1000	>1000	>1000
13	>180	>180	>180	>80	>80	>80	>1000	>1000	>1000

- 16 -

Beispiele 14 bis 17Herstellung und Prüfung der katalysierten Lacksysteme unter Verwendung von katalysierten PastenharzenHerstellung einer Bindemittellösung:

70 Tle Basisharz B 1 und 30 Tle Vernetzungskomponente VK 2 (bezogen auf Festsubstanzen) werden bei 60°C gemischt. Nach Neutralisation mit Milchsäure (45 mmol auf 100 g Bindemittel-Festsubstanz) wird mit deionisiertem Wasser auf einen Feststoffgehalt von 15 Gew.-% verdünnt.

Beispiel 14:

275 Tle Pastenharz P 1 werden mit 22,7 Tlen Milchsäure und 56 Tlen Wismutoxid bei ca. 50°C während 30 Minuten am Dissolver gemischt und 1 Stunde auf einer Perlmühle gerieben (Gehalt an Wismut von 18,0 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt des Pastenharzes P1).

Anschließend wird mit 1552 Tlen Wasser verdünnt. Nach Zugabe von 16 Tlen Farbruß und 1584 Tlen Titandioxid wird nochmals 1 Stunde auf der Perlmühle gerieben. 636 Tle dieser Pigmentpaste werden in 4364 Tlen der oben beschriebenen Bindemittellösung dispergiert. Der pigmentierte Lack hat einen Feststoffgehalt von ca. 18 Gew.-% (Gehalt an Wismut von 1,4 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt des gesamten Lackbindemittels).

Beispiel 15:

458 Tle Pastenharz P2 werden mit 231 Tlen Wismutdimethylolpropionat (Metallgehalt 12 %) bei ca. 45°C während 30 Minuten am Dissolver gemischt (Gehalt an Wismut von 10 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt des Pastenharzes P2).

- 17 -

Danach wird mit 1193 Tlen Wasser verdünnt. Nach Zugabe von 16 Tlen Farbruß und 1601 Tlen Titandioxid wird nochmals 30 Minuten am Dissolver gemischt und 1 Stunde auf der Perlmühle gerieben. 636 Tle dieser Pigmentpaste werden in 4364 Tlen der oben beschriebenen Bindemittellösung dispergiert. Der pigmentierte Lack hat einen Feststoffgehalt von ca. 18 Gew.-% (Gehalt an Wismut von 0,9 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt des gesamten Lackbindemittels).

Beispiel 16:

275 Tle Pastenharz P 1 werden mit 60,0 Tlen Milchsäure und 77 Tlen Wismutoxid bei ca. 50°C während 30 Minuten am Dissolver gemischt und 1 Stunde auf einer Perlmühle gerieben (Gehalt an Wismut von 25,0 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt des Pastenharzes P1).

Anschließend wird mit 1537 Tlen Wasser verdünnt. Nach Zugabe von 16 Tlen Farbruß und 1584 Tlen Titandioxid wird nochmals 1 Stunde auf der Perlmühle gerieben. 636 Tle dieser Pigmentpaste werden in 4364 Tlen der oben beschriebenen Bindemittellösung dispergiert. Der pigmentierte Lack hat einen Feststoffgehalt von ca. 18 Gew.-% (Gehalt an Wismut von 1,4 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt des gesamten Lackbindemittels).

Beispiel 17:

458 Tle Pastenharz P2 werden mit 12 Tlen Wismutdimethylolpropionat (Metallgehalt 12 %) bei ca. 45°C während 30 Minuten am Dissolver gemischt (Gehalt an Wismut von 0,5 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt des Pastenharzes P2).

Danach wird mit 1193 Tlen Wasser verdünnt. Nach Zugabe von 16 Tlen Farbruß und 1601 Tlen Titandioxid wird

- 18 -

nochmals 30 Minuten am Dissolver gemischt und 1 Stunde auf der Perlmühle gerieben. 636 Tle dieser Pigmentpaste werden in 4364 Tlen der oben beschriebenen Bindemittellösung dispergiert. Der pigmentierte Lack hat einen Feststoffgehalt von ca. 18 Gew.-% (Gehalt an Wismut von 0,15 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt des gesamten Lackbindemittels).

Die lacktechnischen Prüfungen wurden in gleicher Weise wie bei den Beispielen 1 bis 13 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

	Acetontest			Schlag			Salzsprühtest		
	(Sekunden)			(inch-pound)			(Stunden)		
Beisp. Nr.	160°C	170°C	180°C	160°C	170°C	180°C	160°C	170°C	180°C
14	30	150	>180	5	60	>80	300	1000	>1000
15	50	>180	>180	20	>80	>80	500	>1000	>1000
16	120	>180	>180	60	>80	>80	1000	>1000	>1000
17	5	20	150	5	5	>80	300	500	1000

- 19 -

Patentansprüche:

1. Katalysierte, nach Protonisierung wasserverdünnbare, kationische Lackbindemittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch Umesterung und/oder Umamidierung und/oder Umurethanisierung und/oder durch Reaktion endständiger Doppelbindungen vernetzbare kationische Lackbindemittel und Wismutsalze von aliphatischen Hydroxycarbonsäuren enthalten.
2. Lackbindemittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Wismutsalz einer aliphatischen Hydroxycarbonsäure das Wismutsalz der Milchsäure und/oder der Dimethylolpropionsäure enthalten, wobei der Gehalt an Wismut, bezogen auf den Feststoffgehalt des Lackbindemittels, 0,1 bis 5,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 3,0 Gew.-%, beträgt.
3. Lackbindemittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Pastenharz verwendbar sind und als Wismutsalz einer aliphatischen Hydroxycarbonsäure das Wismutsalz der Milchsäure und/oder der Dimethylolpropionsäure enthalten, wobei der Gehalt an Wismut, bezogen auf den Feststoffgehalt des Lackbindemittels, 0,5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 20 Gew.-%, beträgt.
4. Verfahren zur Herstellung von Lackbindemitteln gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man vor der Zugabe wesentlicher Mengen von Wasser als Verdünnungsmittel das Wismutsalz der protonisierten Bindemittellösung bei 60 bis 80°C portionsweise zugibt und anschließend den Ansatz unter Rühren bei 60 bis 100°C, vorzugsweise bei 60 bis

- 20 -

70°C, mehrere Stunden, vorzugsweise 4 bis 8 Stunden, homogenisiert.

5. Verfahren zur Herstellung von Lackbindemitteln gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das Wismutsalz im als Pastenharz verwendbaren Lackbindemittel am Dissolver bei 30 bis 60°C während 15 bis 60 Minuten und anschließend auf einer Perlmühle, gegebenenfalls in Gegenwart von Pigmenten, während 0,5 bis 1,5 Stunden homogenisiert.
6. Verfahren gemäß den Ansprüchen 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Verwendung von Milchsäure oder Dimethylolpropionsäure zum Neutralisieren der Lackbindemittel statt der Wismutsalze der Säuren ganz oder teilweise die entsprechenden Mengen an Wismutoxid oder Wismuthydroxid homogenisiert.
7. Verwendung der Lackbindemittel gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 zur Formulierung von kathodisch abscheidbaren Elektrotauchlacken.
8. Kathodisch abscheidbare Elektrotauchlacke, welche die gemäß Anspruch 5 hergestellten Lackbindemittel in Form von Pigmentpasten sowie weitere Lackbindemittel enthalten, wobei diese in ihrem chemischen Aufbau gleichartig oder verschieden von den Lackbindemitteln gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 sind und gegebenenfalls als Dispersionen vorliegen.

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C09D 5/02, 5/44, C08K 5/09	A3	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/24578 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. Dezember 1993 (09.12.93)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT93/00091 (22) Internationales Anmeldedatum: 27. Mai 1993 (27.05.93) (30) Prioritätsdaten: A 1122/92 29. Mai 1992 (29.05.92) AT A 2571/92 24. Dezember 1992 (24.12.92) AT (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): VIANO- VA KUNSTHARZ AKTIENGESELLSCHAFT [AT/ AT]: Bundesstraße 175, A-8402 Werndorf (AT). (72) Erfinder: und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHIPFER, Rudolf [AT/ AT]: Ernst Haeckelstraße 53, A-8010 Graz (AT). SCHMÖLZER, Gerhard [AT/AT]; Eisteichgasse 37, A- 8010 Graz (AT). URBANO, Edmund [AT/AT]; Tann- hofweg 12, A-8044 Graz (AT).		(74) Anwalt: PFEIFER, Otto; Fleischmannsgasse 9, A-1040 Wien (AT). (81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CZ, HU, JP, KR, NO, NZ, PL, RO, RU, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen. (88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchen- berichts: 20. Januar 1994 (20.01.94)
(54) Title: CATALYZED CATIONIC LACQUER BINDER, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME AND ITS USE (54) Bezeichnung: KATALYSIERTE KATIONISCHE LACKBINDEMittel, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG (57) Abstract Catalyzed, cationic lacquer binders which can be diluted in water after being protonized and which contain bismuth salts of aliphatic hydroxycarboxylic acids are disclosed. The bismuth salts of lactic acid and of dimethylolpropionic acid are particu- larly appropriate. The compositions are used in cathodically precipitable dip laquers. (57) Zusammenfassung Die Erfindung betrifft katalysierte, nach Protonisierung wasserverdünnbare, kationische Lackbindemittel, die Wismutsalze von aliphatischen Hydroxycarbonsäuren enthalten. Besonders geeignet sind die Wismutsalze der Milchsäure und der Dimethy- lolpropionsäure. Anwendung finden diese Zusammensetzungen insbesondere in kathodisch abscheidbaren Tauchlacken.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NE	Niger
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	HU	Ungarn	PL	Polen
BR	Brasilien	IE	Irland	PT	Portugal
BY	Belarus	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	LJ	Liechtenstein	SK	Slowakische Republik
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CN	China	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LV	Lettland	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	UA	Ukraine
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	ML	Mali	UZ	Usbekistan
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/AT 93/00091

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 C09D5/02 C09D5/44 C08K5/09

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 5 C09D C08K C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 264 834 (NIPPON PAINT) 27 April 1988 cited in the application see claims 1,3 -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 November 1993

Date of mailing of the international search report

14. 12. 93

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

BEYSS, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/AT 93/00091

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0264834	27-04-88	JP-A- 63101467	06-05-88
		JP-A- 63101466	06-05-88
		AU-B- 595938	12-04-90
		AU-A- 7971887	21-04-88
<hr/>			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

internationales Aktenzeichen

PCT/AT 93/00091

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 5 C09D5/02 C09D5/44 C08K5/09

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 5 C09D C08K C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 264 834 (NIPPON PAINT) 27. April 1988 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,3 -----	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist.

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. November 1993

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14. 12. 93

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

BEYSS, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT 93/00091

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0264834	27-04-88	JP-A- 63101467	06-05-88
		JP-A- 63101466	06-05-88
		AU-B- 595938	12-04-90
		AU-A- 7971887	21-04-88
